

# $\alpha$ 鉄の硬さと延性-脆性遷移に及ぼす固溶Cuの影響

シャリフ・ジュナイディ\*・星野 俊幸\*<sup>2</sup>・土山 聡宏\*<sup>3</sup>・高木 節雄\*<sup>3</sup>

Effect of Solute Copper on Hardness and Ductile-to-Brittle Transition in  $\alpha$ -Iron

Junaidi SYARIF, Toshiyuki HOSHINO, Toshihiro TSUCHIYAMA and Setsuo TAKAKI

**Synopsis :** Effects of solute Cu on strengthening and ductile-to-brittle transition (DBT) of  $\alpha$ -iron have studied for Fe-(0~2)mass%Cu alloys. The Fe-Cu alloys exhibit massive ferritic transformation on water-quenching from solution treatment temperature. With increasing Cu content, the massive ferrite grains were refined and the hardness was raised. Effect of the solid solution hardening is predominant to the strengthening, but the refinement of massive ferrite grains does not affect so much. Charpy impact tests showed that Cu addition substantially lowers DBT temperature of  $\alpha$ -iron. The embrittlement at low temperature was caused by the onset of cleavage cracks at ferrite grain boundaries where deformation twins impinged. Copper in solution suppresses the formation of deformation twins, and this results in the shift of DBT temperature to lower side.

**Key words:** Fe-Cu alloy; massive ferritic structure; grain size; solid solution hardening; ductile-to-brittle transition; deformation twin.

## 1. 緒言

鉄スクラップ等から鋼中に混入してくるCuは、従来、熱間脆性の原因になるとの理由から有害な不純物と見なされ<sup>1)</sup>、これを除去するための製錬技術に関する研究が多くなされてきた<sup>2)</sup>。しかしその一方で、近年の圧延技術の発達により、熱間脆性が問題にならないような低温での熱間圧延も可能になりつつあり、Cuを鋼の強化元素として積極的に利用しようとする試みもなされている。例えば、Fe-4mass%(%)Cu合金では、溶体化処理後に空冷すると、オーステナイト( $\gamma$ )からフェライト( $\alpha$ )へのマッシュ変態が起こり、その後 $\alpha$ 粒内に微細に析出する $\epsilon$ -Cu粒子の析出強化によって、水冷してマルテンサイト単一組織とした場合よりも高い強度を有する鋼が得られることが明らかにされている<sup>3)</sup>。

このように相変態およびCuの析出挙動を制御すれば、高濃度のCuを含有した鋼を高強度構造用部材に適用することも可能となり、鉄スクラップ中のCuの有効利用という観点からも、Fe-Cu合金の組織や特性をより詳細に理解することが重要な課題の一つとなっている。しかしながら、従来のFe-Cu合金の研究は析出強化に関するもの<sup>3-6)</sup>がほとんどであり、Cuを固溶させたFe-Cu合金の組織や基本的な機械的性質については十分に検討されていない。高橋らは、2%程度のCuを固溶させた低合金鋼を急冷して $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態させると低温韌性が改善されることを明らかにしてい

るが<sup>7)</sup>、これは $\alpha$ 粒の微細化に起因するものであり、 $\alpha$ 基地自体の機械的性質に及ぼす固溶Cuの影響はまだ不明である。

本研究では、 $\alpha$ 基地中にCuを過飽和に固溶させたFe-Cu合金について、組織、硬さおよび延性-脆性遷移に及ぼす固溶Cuの影響を調査し、強化機構や変形機構と関連付けて検討した。

## 2. 試料および実験方法

供試材は、高周波溶解炉を用いて真空中で100kgのインゴットに溶製した。その化学成分をTable 1に示す。各インゴットは、1100Kで25mmまで熱延した後、所定の寸法に切断し、ついで1273K-1.8ksの溶体化処理を施して水冷した(溶体化材)。また、Cuを添加していないBase材と1% Cu材については、56%の冷延を施した後、 $\alpha$ 単相域の1073Kで1.8ks焼鈍し、 $\alpha$ 粒径を100 $\mu$ mに調整した試料も作製した(再結晶材)。

組織は、光学顕微鏡および200kV透過型電子顕微鏡

Table 1. Chemical compositions of the alloys used. (mass%)

	Cu	C	Si	Mn	P	S	O	Fe
Base	<0.01	0.008	<0.01	0.005	0.002	0.0006	0.0015	bal.
0.5%Cu	0.49	0.009	<0.01	0.007	0.002	0.0010	0.0016	bal.
1%Cu	1.00	0.007	<0.01	0.006	0.001	0.0013	0.0022	bal.
2%Cu	1.98	0.007	<0.01	0.008	0.001	0.0010	0.0042	bal.

平成11年12月27日受付 平成12年5月8日受理 (Received on Dec. 27, 1999; Accepted on May 8, 2000)

\* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812-8581)

\* 2 川崎製鉄(株)技術研究所 (Technical Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

\* 3 九州大学大学院工学研究院 (Graduate School of Engineering, Kyushu University)

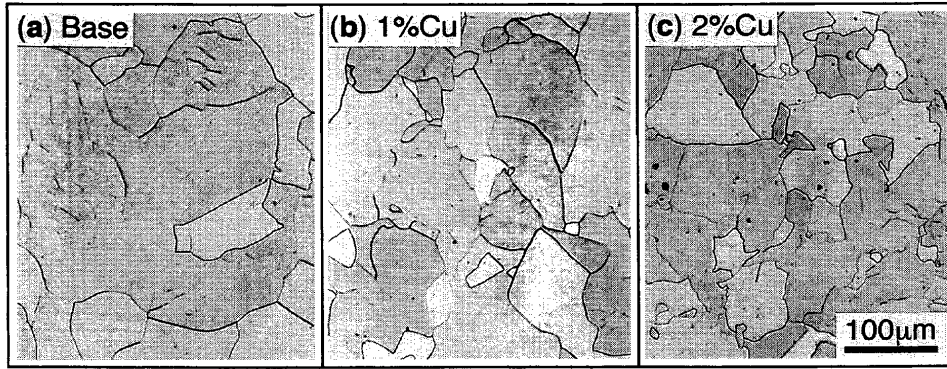


Fig. 1. Optical micrographs showing the microstructure of base material (a), Fe-1%Cu (b) and Fe-2%Cu alloys (c): Water-quenched after the solution treatment of 1273K-1.8 ks.

(TEM)を用いて観察した。光顕組織は、試料を3%ナイトル溶液で腐食して観察した。TEM観察用の試料は、φ3×0.1 mmの薄片を過塩素酸10%・酢酸90%の電解液を用いてツイング研磨法により作製した。粒径測定は、100倍のASTM標準組織を用いて比較法により行った。硬度は、ビッカース硬度計を用いて荷重98 Nで測定を行い、5個の測定点の平均値で評価した。靱性は、JIS3号Vノッチシャルピー試験片を294Jのシャルピー衝撃試験機を用いて破断し、その吸収エネルギーを測定することにより評価した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 Fe-Cu合金の組織

Fig. 1は、Base材(a), 1% Cu材(b)および2% Cu材(c)を1273K-1.8ksの条件で溶体化処理後、水冷した試料の光顕組織を示す。いずれも等軸なα粒組織であるが、Cu量の増加に伴い粒径が小さくなる傾向にある。Fig. 2に、Fe-Cu二元合金の状態図を示す。図中にT<sub>0</sub>線およびマッシュ変態開始点(Mass<sub>s</sub>)を示している<sup>8)</sup>。T<sub>0</sub>線とMass<sub>s</sub>の温度差に対応して生ずる化学的自由エネルギーがマッシュ変態の駆動力に相当する。Cu量の増加に伴って、T<sub>0</sub>線とMass<sub>s</sub>はいずれも低下し、同時に両者の温度差は大きくなっている。つまり、マッシュ変態の駆動力が大きくなりαの核生成が促進される効果とMass<sub>s</sub>が下がってαの粒成長速度が小さくなる効果によってα粒径が微細になったと考えられる。Fig. 3に溶体化材の格子定数と含有Cu量の関係を示す。0~2% Cuの範囲では溶体化材の格子定数とCu量の間には良好な直線関係が認められる。したがって、本実験で用いたFe-Cu合金については、溶体化処理後水冷すると冷却中にCuの析出は起こらず、Cuはbcc格子中にすべて過飽和に固溶しているものと判断される。TEM観察でも析出物が存在しないことが確認された。

#### 3.2 溶体化材の硬さに及ぼすCu量の影響

Fig. 4は、上記の溶体化材における固溶Cu量(at%)と室

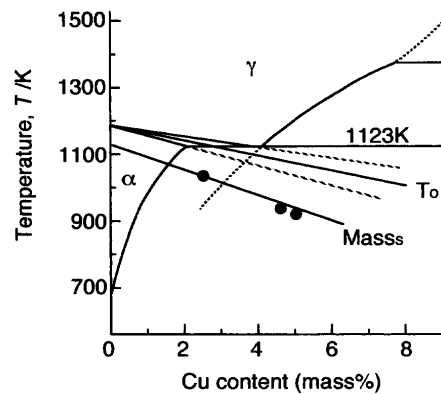


Fig. 2. Phase diagram of Fe-Cu binary alloy and massive transformation starting temperature (Mass<sub>s</sub>)<sup>8)</sup>.

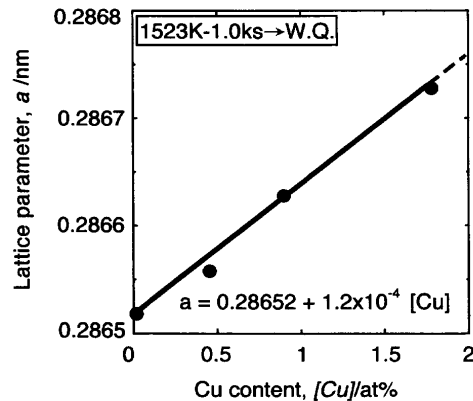


Fig. 3. Relation between Cu content and lattice parameter of α phase in Fe-Cu alloys.

温での硬さの関係(太線)を示す。溶体化材の硬さは、Cu量の増加に伴って上昇する。この硬さの上昇には、Cuの固溶強化とともに、Cu添加による細粒化効果も影響している。微細化の効果は、降伏応力σ<sub>y</sub>について以下のHall-Petchの関係式で与えられる<sup>9,10)</sup>。

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、右辺の第1項は固溶強化を含む基地の強度、第2項は結晶粒微細化による強化量を示している。したがって、

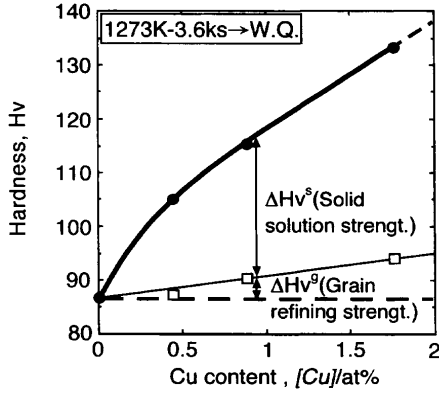


Fig. 4. Relation between hardness and Cu content in Fe-Cu alloys.

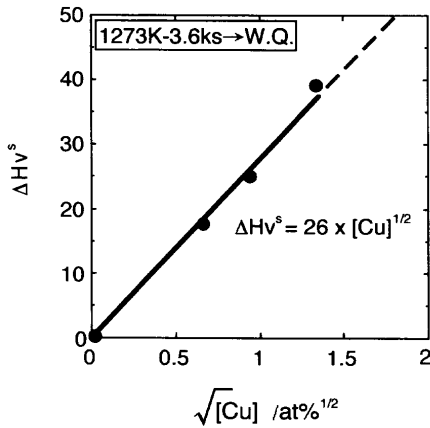


Fig. 5. Relation between Cu content and the increment of hardness by solid solution strengthening in Fe-Cu alloys.

Cu添加によるBase材の降伏強度の上昇量 $\Delta\sigma_y$ は以下のよう  
に表される。

$$\Delta\sigma_y = \sigma_y^{Cu} - \sigma_y^{Base} = \{\sigma_o^{Cu} - \sigma_o^{Base}\} + k\{(d^{Cu})^{-1/2} - (d^{Base})^{-1/2}\} \dots \dots \dots (2)$$

ここで $k$ の値はCu添加によらず一定と仮定し、純鉄にお  
ける $0.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の値<sup>11)</sup>を用いる。(2)式において第2項が  
 $\alpha$ 粒の微細化強化量に相当し、硬さ(Hv)が降伏応力(MPa)  
の約0.3倍で与えられる<sup>12)</sup>とすれば、結晶粒微細化による  
硬さ上昇量( $\Delta H_v^g$ とする)は次式で与えられる。

$$\Delta H_v^g = 0.18\{(d^{Cu})^{-1/2} - (d^{Base})^{-1/2}\} \dots \dots \dots (3)$$

(3)式に各試料の粒径を代入して、結晶粒微細化による硬  
さの上昇分を計算し、Fig. 4に示す。実測した硬さのうち、  
結晶粒微細化による寄与分が小さいことがわかる。実測した  
硬さから結晶粒微細化による寄与分を差し引いた値が固  
溶強化量( $\Delta H_v^s$ とする)に対応する。一般に固溶強化量  
は固溶元素が低濃度の場合には濃度の平方根に比例して増  
加することが知られている<sup>13)</sup>。Fig. 5に示すように $\Delta H_v^s$ を  
Cu量の平方根で整理した結果、 $\Delta H_v^s = 26 \times [Cu]^{1/2}$ 式で与  
えられる良好な直線関係が得られた。

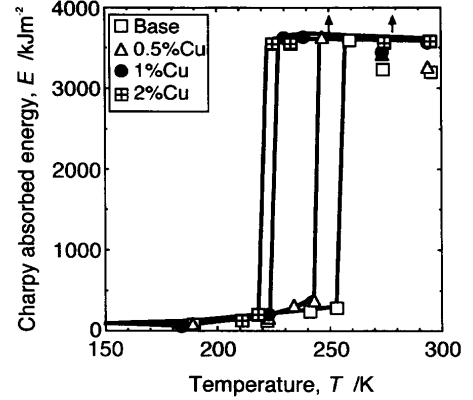


Fig. 6. Effect of solute Cu content on ductile-to-brittle transition of ferritic iron. Tested for the materials with the solution treatment of 1273K-1.8 ks followed by water-quenching.

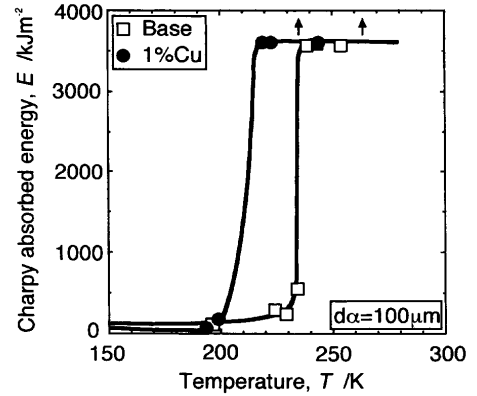


Fig. 7. Effect of solute Cu on ductile-to-brittle transition of ferritic iron for the materials with the same grain size ( $100 \mu\text{m}$ ).

### 3.3 $\alpha$ 鉄の低温韌性に及ぼす固溶Cuの影響

Fig. 6は、溶体化材のシャルピー吸収エネルギーに及ぼ  
す固溶Cuの影響を示す。いずれの合金も明瞭な延性-脆  
性遷移(Ductile-to-Brittle Transition; DBT)挙動を示してい  
るが、Cuの添加により $\alpha$ 鉄の延性-脆性遷移温度(DBTT)は  
低温側に移行し、2% Cu材のDBTTはBase材より約35Kも  
低下している。この理由として、Cu添加に伴う結晶粒微  
細化の効果と、 $\alpha$ 鉄中に固溶したCu自体の直接的な影響  
が考えられる。そこで、再結晶法により結晶粒径を揃えた  
試料を作製して同様にシャルピー衝撃試験を行い、 $\alpha$ 鉄の  
低温韌性に及ぼす固溶Cuの影響のみを評価した。Fig. 7は、  
再結晶を利用して、 $\alpha$ 粒径を $100 \mu\text{m}$ に揃えたBase材およ  
び1% Cu材のシャルピー衝撃値と温度の関係を示す。 $\alpha$ 粒  
径を同一にしても、やはり1% Cu材のDBTTはBase材より  
約25K低温側にある。このことは、 $\alpha$ 鉄中にCuを固溶さ  
せると $\alpha$ 鉄の低温韌性が本質的に改善されることを示して  
いる。Fig. 8は、1% Cu材についてシャルピー衝撃試験後  
の試料の破面を示している。延性温度域で破断した試料で  
はディンプルで覆われた破面を呈しており(a)、一方、脆  
化温度域で破断した試料では典型的なへき開破面が観察さ

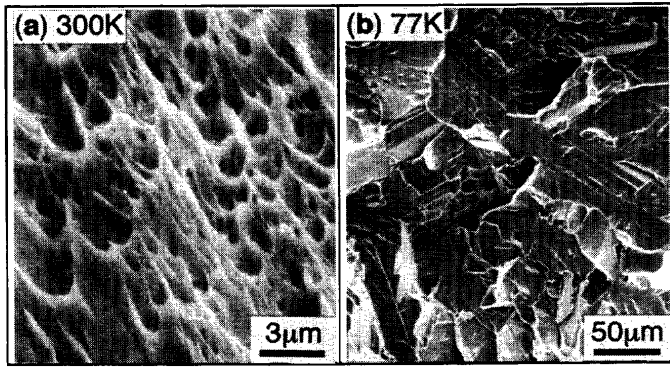


Fig. 8. Scanning electron micrographs showing fracture surface of Fe-1%Cu alloy: Fractured at 300K (a) and 77K (b).

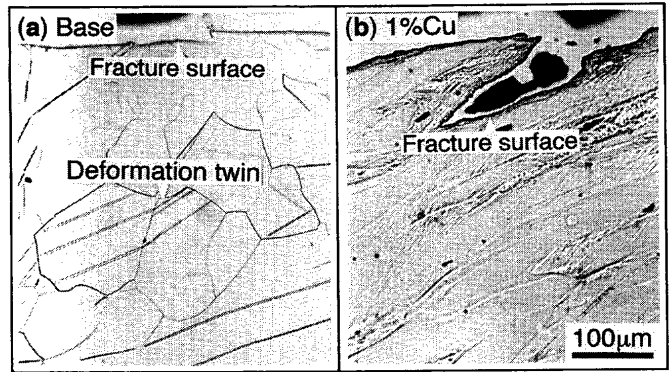


Fig. 10. Optical micrographs showing the microstructure near the fracture surface of Charpy-impact test pieces: Base material (a) and Fe-1%Cu alloy (b), fractured at 223K.

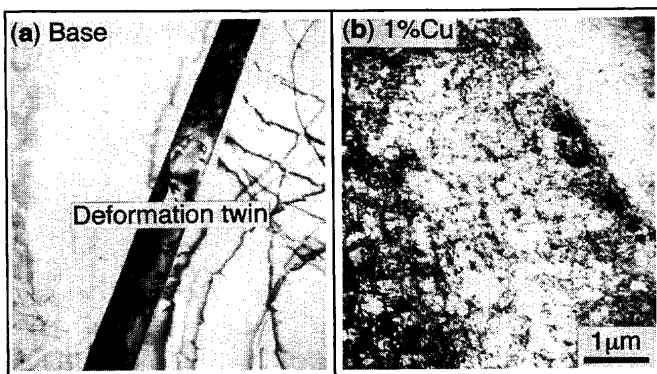


Fig. 9. Transmission electron micrographs of base material (a) and Fe-1%Cu alloy (b). Specimens for the observation was cut from the area just near the fracture surface of Charpy-impact test pieces fractured at 223K.

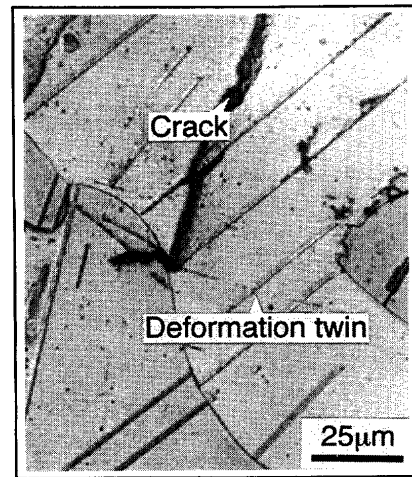


Fig. 11. Optical micrograph showing the onset of cleavage fracture at the grain boundary where deformation twin impinged: Base material fractured at 223K.

れた(b)。このような破面形態はBase材においても同様であった。Fig. 9に、223Kでシャルピー衝撃試験を行った再結晶材の破面近傍のTEM組織を示す。223Kで脆性破壊したBase材(a)では変形双晶が観察され、転位はほとんど認められない。一方、延性破壊した1% Cu材(b)では転位が観察され、変形双晶は認められない。Fig.10は、破面近傍の光顕組織を示す。Base材(a)では、結晶粒の形状に大きな変化は認められず、粒内にバンド状の変形双晶が観察される。一方、1% Cu材(b)では、変形双晶は観察されず、結晶粒は大きく伸長している。変形双晶が生じたBase材を詳細に観察すると、Fig.11に示すように、変形双晶が突き当たった粒界からクラックが発生し、そこから粒内へ向かってクラックが進展している様子も認められた。

以上の組織観察の結果より、223KにおけるBase材と1% Cu材の破壊様式の差異は、変形時の塑性変形機構の違いに起因することが判明した。つまり、Base材のように変形双晶が生成する場合には、それが粒界に突き当たった所で大きな応力集中を生じ<sup>14)</sup>、これによってクラックの発生が誘発されて脆性的なへき開破壊が引き起こされる。一方、Cuの固溶は、変形双晶の形成を抑制し、粒界での応力集

中に起因した脆性破壊を生じ難くすることによってDBTTが低下することを明らかにした。

#### 4. 結言

$\alpha$ 基地中にCuを過飽和に固溶させたFe-Cu合金について、組織、硬さおよび延性-脆性遷移に及ぼすCuの影響を調査し、以下の結論を得た。

(1)  $\alpha$ 鉄中へのCu添加量が増加すると、マッシュ変態により生成した $\alpha$ 結晶粒は微細化した。Cuを含有した $\alpha$ 鉄の硬さは、Cu添加量の増加とともに上昇するが、その主たる強化機構はCuによる固溶強化であり、結晶粒微細化強化の寄与は小さい。

(2)  $\alpha$ 鉄のDBTTはCuを固溶することにより本質的に低温側へ移行する。 $\alpha$ 鉄の低温脆化は変形双晶の発生によって誘発され、Cuは、変形双晶の生成を抑制し、DBTTを低下させる効果があることが確認された。

## 文 献

- 1) 講座・現代の金属学4鉄鋼材料, 須藤 一ら編, 日本金属学会, 仙台, (1985), 11.
- 2) X.Chen, N.Ito, K.Nakashima and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 17.
- 3) Y.Kimura and S.Takaki: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 290.
- 4) A.Fujii, M.Nemoto, H.Suto and K.Monma: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **9** (1968), 374.
- 5) K.Osamura, H.Okuda, S.Ochiai, M.Takashima, K.Asano, M.Furusaka, K.Kishida and F.Kurosawa: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 359.
- 6) S.S.G.Banadkouki, D.Yu and D.P.Dunne: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 61.
- 7) A.Takahashi and M.Iino: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 241.
- 8) E.Räsänen: *Scand. J. Metall.*, **2** (1973), 257.
- 9) E.O.Hall: *Proc. Phys. Soc.*, **B64** (1951), 747.
- 10) N.J.Petch: *J. Iron Steel Inst.*, **174** (1953), 25.
- 11) Y.Kimura and S.Takaki: PM World Congress Nanocrystalline Materials, EPMA, Shrewsbury, (1998), 573.
- 12) T.Yoshizawa and K.Kuroki: *Nihon Kikai Gakkaishi*, **64** (1961), 1453.
- 13) R.L.Fleischer and W.R.Hibbard, Jr.: *The Relation between the Structure and Mechanical Properties of Metals*, H.M.S.O., London, (1963), 261.
- 14) 講座・現代の金属学4鉄鋼材料, 須藤 一ら編, 日本金属学会, 仙台, (1985), 62.